

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2002-513430

(P2002-513430A)

(43) 公表日 平成14年5月8日(2002.5.8)

(51) Int.Cl.⁷

C 0 8 L 23/16

識別記号

F I

C 0 8 L 23/16

テマコード* (参考)

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 52 頁)

(21) 出願番号 特願平10-532248
(86) (22) 出願日 平成10年1月29日(1998.1.29)
(85) 翻訳文提出日 平成11年7月29日(1999.7.29)
(86) 国際出願番号 P C T / U S 9 8 / 0 1 6 2 5
(87) 国際公開番号 W O 9 8 / 3 2 7 9 5
(87) 国際公開日 平成10年7月30日(1998.7.30)
(31) 優先権主張番号 6 0 / 0 3 6 , 9 8 0
(32) 優先日 平成9年1月29日(1997.1.29)
(33) 優先権主張国 米国 (U S)
(31) 優先権主張番号 0 8 / 9 6 9 , 8 7 0
(32) 優先日 平成9年11月14日(1997.11.14)
(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 デュポン ダウ エラストマーズ エルエルシー
アメリカ合衆国 19809 デラウェア州
ウィルミントン ベルビュー パークウェイ
300 ベルビュー パーク コーポレート
センター
(72) 発明者 ヘック, ヘンリー, ジョージ.
アメリカ合衆国 77566 テキサス州 レイク
ジャクソン ハックルベリー 423
(74) 代理人 弁理士 谷 義一 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 レオロジーが改質された熱可塑性エラストマー組成物およびそれから製造された製品

(57) 【要約】

レオロジーが改質されたTPE組成物は、EAOポリマーまたはEAOポリマー配合物と、ポリプロピレンまたはプロピレン/ α -オレフィンコポリマーのような高融点ポリマーとの熔融配合物の過酸化物改質により調製される。得られた組成物は、エラストマー相および非エラストマー相を有し、そしてレオロジーが改質されていない類似の組成物またはレオロジー改質に先立つ同一の組成物の物理的特性を超える一定の特性を有する。その組成物は、慣用の手順で、自動車部品、非自動車部品、屋根膜、および長靴のシャフトのような多様な製品を製造するために使用されることができる。

【特許請求の範囲】

1. 少なくとも1種のエラストマー性EAOポリマーまたはEAOポリマー配合物と、ポリプロピレンホモポリマーおよびプロピレン／エチレンコポリマーから選択された少なくとも1種の高融点ポリマーとを含有する、レオロジー改質された、実質的にゲルなしのTPE組成物であり、該組成物は4つの特性の少なくとも3つを有し、該特性は、 $STI \geq 20$ 、レオロジー改質なしの組成物のMSの ≥ 1.5 倍のMS、レオロジー改質なしの組成物のSTを $\geq 10^\circ\text{C}$ 超えるST、およびレオロジー改質なしの組成物のUST限界を $\geq 10^\circ\text{C}$ 超えるUST限界であることを特徴とするTPE組成物。
2. 前記レオロジー改質は、前記特性の組み合わせを提供するのに十分なレベルの過酸化物を使用して誘発された過酸化物であり、該過酸化物は、 α, α' -ビス(t-ブチルペルオキシ)-ジイソプロピルベンゼン、ジクミルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3,2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルペルオキシ)ヘキサン、t-アミルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルペルオキシ)ヘキサン、ジ-t-ブチルペルオキシド、2,5-ジ(t-アミルペルオキシ)-2,5-ジメチルヘキサン、2,5-ジ(t-ブチルペルオキシ)-2,5-ジフェニルヘキサン、ビス(アルファ-メチルベンジル)ペルオキシド、t-ブチルペルベンゾエート、ベンゾイルペルオキシド、およびビス(t-ブチルペルオキシ)-ジイソプロピルベンゼンから選択された有機過酸化物であることを特徴とする請求項1に記載の組成物。
3. 前記EAOポリマーは、その中に重合された少なくとも1種の $C_3 \sim 20 \alpha$ -オレフィンモノマーを有することを特徴とする請求項1に記載の組成物。
4. 前記EAOポリマーは、ジエン変性ポリマーであり、該ジエンは、ノルボルナジエン、ジシクロペンタジエン、1,4-ヘキサジエン、ピペリレン、または
- 5-エチリデン-2-ノルボルネン、およびその混合物から選択されることを特徴とする請求項1に記載の組成物。
5. プロセスオイル、充填材、および発泡剤から選択された少なくとも1種の添

加剤をさらに含有し、組成物の総重量に基づいて、該プロセスオイルは0～50重量パーセントの範囲内の量で存在し、該充填材は0～70重量パーセントの範囲内の量で存在し、および該発泡剤は0～10重量パーセントの範囲内の量で存在し、そして充填材が存在する場合には、ガラス、シリカ、カーボンブラック、金属炭酸塩、金属硫酸塩、タルク、クレー、およびグラファイトファイバーから選択されることを特徴とする請求項1に記載の組成物。

6. 実質的にレオロジー改質されていないある量のEAOポリマーをさらに含有することを特徴とする請求項1に記載の組成物。

7. a) 有機過酸化物と、少なくとも1種の(1)エラストマー性EAOポリマーまたはEAOポリマー配合物、および(2)ポリプロピレンホモポリマーおよびプロピレン/エチレンコポリマーから選択された高融点ポリマーを含有する溶融ポリマー組成物との化合をもたらす工程；b) 該化合物を、溶融ポリマー組成物の全体にわたって過酸化物を分散させ、該溶融ポリマー組成物の十分なレオロジー改質に効果を及ぼし、および不溶性ポリマーゲルの形成を実質的に排除するのに十分な剪断の状態に当てながら、溶融状態に該化合物を維持する工程であり、十分なレオロジー改質は、4つの特性の少なくとも3つの達成であり、該特性は、 $STI \geq 20$ 、 $MS \geq$ レオロジー改質なしのポリマー配合物の MS の ≥ 1.5 倍の MS 、レオロジー改質なしのポリマー配合物の ST を $\geq 10^\circ C$ 超える ST 、およびレオロジー改質なしのポリマー配合物の UST 限界を $\geq 10^\circ C$ 超える UST 限界であり；そして、随意に、c) 該レオロジー改質されたポリマー配合物が、4つの特性の少なくとも3つの組み合わせを有する製品に変換される工程を具えることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載された組成物を製造する方法。

8. 工程c)の前に連続して起こる中間の工程b1)およびb2)をさらに具え、工程b1)は、固体としての前記レオロジー改質されたポリマー配合物の回収を具え、および工程b2)は、製品を製造するために十分な溶融状態への固体の変換を具えることを特徴とする請求項7に記載の方法。

9. 前記化合物は、(a)前記溶融ポリマー組成物を形成し、ついで該溶融ポリ

マー組成物に前記有機過酸化物を添加する工程、または（b）前記ポリマー組成物の少なくとも1つの成分に前記有機過酸化物を添加し、ついで該組成物を溶融ポリマー組成物に変換する工程、のひとつによって製造されることを特徴とする請求項7または請求項8に記載の方法。

10. 前記溶融ポリマー組成物が溶融状態であるうちに、しかしエラストマー性EAOポリマーまたはエラストマー性EAOポリマー配合物のレオロジー改質に続いて、前記高融点ポリマーが該溶融ポリマー組成物に添加されることを特徴とする請求項7または請求項8に記載の方法。

11. 請求項1～6のいずれか1項に記載の組成物から製造された少なくともひとつの部品を有する製品であって、該製品は、a) 自動車の車体部品として、バンパーフェーシア、車体側方モールディング、外装部品、内装部品、通気遮断壁、エアダクト、ホイールカバー、およびインストルメントおよびドアパネルスキン、b) 非自動車用途として、ポリマーフィルム、ポリマーシート、足びれ、ごみ入れ、貯蔵コンテナ、ローンファニチャーストリップまたはウェッジ、芝刈り機および他のガーデン器具部品、レクリエーション用自動車部品、ゴルフカート部品、実用カート部品、船舶部品、および屋根膜を含む屋根用途、並びにc) 長靴用のシャフトを含む履物の部品から選択されることを特徴とする製品。

12. 請求項7～10のいずれか1項に記載の方法によって製造されたことを特徴とする請求項11に記載の製品。

【発明の詳細な説明】

レオロジーが改質された熱可塑性エラストマー組成物

およびそれから製造された製品

発明の属する技術分野

本発明は、一般的に、エラストマー性エチレン／アルファ（ α ）－オレフィン（EAO）ポリマーまたはEAOポリマー配合物、および高融点プロピレンポリマーを含有するレオロジーが改質された熱可塑性エラストマー（TPE）組成物、該組成物の製造、製品を作るための異形押出しおよび射出成形のようなプロセスにおける該組成物の使用、並びに得られた製品に関する。本発明は、さらに詳しくは、両成分が酸化物改質された組成物、該成分の物理的配合物を改質するための過酸化物の使用による等の該組成物の製造方法、並びに、射出成形による作業長靴のシャフト、異形押出しによる冷蔵庫のガスケット、およびシート押出しおよび／またはカレンダー加工、ついで熱成形による自動車用スキンのような薄い壁のある部品を含む加工品を製造するための該組成物の使用に関する。

発明の背景

エラストマー性部品の製造者は、一層高い生産性、改良された品質、および一層広い市場のいずれか、またはすべてを得ることができる加工特性を有するエラストマーに対する継続している研究に従事している。このような部品を製造するために使用される慣用のプロセスは、これに限定されるものではないが、射出成形プロセス、異形押出しプロセス、フィルム押出しプロセス、インフレーションフィルム（blown film）プロセス、シート押出しプロセスを含む。どのような配合物または組成物が加工するかは4つの有用な基準は、ずり減粘インデックス（STI）、溶融強度（MS）、凝固温度（ST）、および高い方の使用温度（UST）である。これらの特性の改良は、このようなエラストマー性部品に関する生産性、品質、および市場の大きさに直接影響する。

ここで使用されるSTIは、特定の高い剪断速度におけるポリマーの粘度で特定の低い剪断速度におけるポリマーの粘度を割った比である。EAOポリマーに

対して、慣用のSTI試験温度は摂氏190°（℃）である。ポリマーの粘度は

、RheometricsからのRMS-800またはARESのような動的機械的スペクトロメータを用いて、毎秒0.1～100ラジアン（rad/秒）の範囲内の剪断速度で、および窒素雰囲気下190℃で、ポイズ（ダイン・秒/平方センチメートル（ $\text{dyn} \cdot \text{sec} / \text{cm}^2$ ））で慣用的に測定される。

ここで使用されるMSは、センチニュートン（cN）での最大引張力であり、秒の逆数で33（ sec^{-1} ）の定剪断速度でキャピラリーレオメータダイから押し出されたポリマー溶融物の溶融フィラメントにおいて、そのフィラメントが、1cm/秒の初速から毎秒毎秒0.24センチメートル（ cm / sec^2 ）の割合でフィラメントを加速している1対のニップローラによって延伸されながら、測定される最大引張力である。溶融フィラメントは、好ましくは、インストロンキャピラリーレオメータのバレルに充填された10グラム（g）のポリマーを加熱し、そのポリマーを190℃で5分間平衡させ、ついで、ピストン速度2.54cm/分で直径0.21cmおよび長さ4.19cmのキャピラリーダイを通してそのポリマーを押し出すことにより生成される。引張力は、好ましくは、ニップローラが、フィラメントがキャピラリーダイを出る位置の真下10cmとなるように配置されたGoettfert Rheotensで測定される。

ここで使用されるSTは、TA Instruments, Inc.により販売されているような示差走査熱量計（DSC）で冷却する間に測定された最高温度ピーク吸熱の（℃で表された）温度であり、ポリマーは最初に周囲温度から温度200℃まで10℃/分の割合で加熱され、ついで、温度-30℃まで10℃/分の割合で冷却され、そしてついで、典型的に、温度200℃まで10℃/分の割合で再加熱される。

ここで使用されるUSTは、熱機械分析機（TMA）侵入プローブ（penetration probe）が、厚さ2から3ミリメートル（mm）を有する試験片に深さ900マイクロメートル（ μm ）まで入り込んだ温度（℃）である。TA Instruments, Inc. は、適当なTMAを製造している。温度が5℃/分の割合で勾配をなすチャンバー内にある試験片の表面に侵入プローブが静止するように、1ニュートン（N）力が侵入プローブにかけられる。

異形押出しプロセスを使用する際に、製造者は通常、適用される剪断力で“ずり減粘する”か、または粘度が低下するエラストマーを所望する。押出機ダイを渡る圧力低下および押出機スクリーを回すために必要とされるアンペア数はエラストマーの粘度に直接関係するため、ずり減粘によるエラストマーの粘度における低下は、一層低い圧力低下および一層低いアンペア数の要求へと必然的に導く。ついで製造者は、アンペア数または圧力低下によって決められる限界に達するまで押出機のスクリー速度を高めることができる。高められたスクリー速度は、押出量における増加に換わる。ずり減粘の増加は、一方では押出量を制限する現象である、表面のメルトフラクチュアの始まり（O S M F）も遅らせる。表面のメルトフラクチュア（S M F）は、通常、品質欠陥であると見なされ、そして製造者は典型的に押出量を制限し、および生産性低下をこうむって実質的にS M Fを取り除く製造速度に到達する。

薄壁および複雑な構造を備える異形押出品を製造する際に、製造者は、良好なずり減粘作用に加えて、高いM Sおよび冷却による速い凝固のエラストマーを探す。高いM Sと冷却による速い凝固（高いS T）の組み合わせは、部品を熱間で押し出し、そして重力および押出力が形状ひずみに導く前にエラストマーのS T以下に冷却することを可能にする。ついには、幅広い市場で受け入れられるために、仕上げられた部品は、加工、積み出し、または偶発的な使用の間に高められた温度に短期間曝されても、その形状を保持すべきである。

高いS T L高いM S、速い凝固（高いS T）および高められたU S Tの特性は、射出成形によってエラストマー性部品を製造する製造者にも重要である。射出の間の樹脂圧力は、特定の剪断条件下の樹脂の粘度に直接関係する。ずり減粘による粘度の減少は、樹脂圧力要求を下げ、および型締めするトン数の要求を減少する。高いM Sは、金型から成形されたばかりの部品を取り出す間の部品ひずみを取り除く助けとなる。さらに、速い凝固および高められたU S Tは、第2のポリマーをその部品の上に射出成形することを可能にし、その部品は第2の射出の間に変形または溶融することはない。速い凝固は一層短いサイクルタイムへと導く。最後に、部品は使用温度でその強度を保持しなければならない、およびU S Tにおける増加はエラストマー性部品に対するさらなる市場を開く。

工業用作業長靴用の（高さが例えば18インチ（in）（45.7cm）である）シャフトのような薄い壁を備えた（例えば2.5mm厚）射出成形部品を製造するエラストマー性部品の製造者は、射出成形に対して特定された条件の他にさらなる条件を有する。彼らは、着用者のふくらはぎの回りの快適さに対して30～60、好ましくは35～50のショアA硬度を要求する。作業長靴等の製品に対して、彼らは一層低い密度の材料を探求して、得られた製品を一層軽く、低温柔軟性を良好にし、および化学品、溶剤、あるいは両者に対する耐性を改良する。例示されるように、軟質ポリビニルクロライド（PVC）は立方センチメートル当たり約1.33g（g/cc）の密度を有し、および所望の冷温の柔軟性を下回る。油展された、スチレン／ブタジエン／スチレン（SBS）ポリマーのようなスチレンブロックポリマーは、約1.05g/ccの密度および望ましくない耐薬品性、溶剤性、あるいは両者を有する。

エラストマー性のインフレーションフィルム（extruded and blown film）およびカレンダーシートを製造する製造者は、射出成形を用いる製造者と同じの特性を探求する。改良され、または高められたずり減粘のレオロジーは、OSMFの前に一層高い製造速度へと導き、必然的にフィルムまたはシートの厚さが調節可能になる。高いMSは、インフレーションフィルム操作においてバブル安定性を促し、そして熱成形によるそのようなフィルムのさらなる加工に対して幅広い操作の方法を提供する。高いMSは、カレンダー加工の間のロール離れも促進する。速い凝固または一層高い温度での凝固は、つぶれまたは疲弊から、しば付けされたカレンダー加工型材を守る。射出成形のように、USTにおける増加は、得られたフィルムおよびシートに対する潜在的な市場の拡張へと導く。

メタロセン触媒作用によって製造された線状EAOポリマー、および制限形状寸法触媒作用（constrained geometry catalysis）によって製造された実質的に線状のエチレンとEAOとのポリマー（SLEPs）は、0.91g/cc以下の密度を有する。これらのポリマーは、エラストマー性部品の加工者に対してさらなるオプションを提供する。少なくともこれらのポリマーのいくつかは、伝統的な熱可塑性ポリマーのように加工するが、一層軟質なラバーのような材料に典型的に伴うある程度の順応性および柔軟性を有している。技術進歩につれて、一

定のこれらのポリマーは、今では、 0.86 g/cc 程度の低い密度(ρ)およびAmerican Society of Testing and Materials (ASTM) 試験D-2240に準じて測定された64のショアーA硬度を有する。後者のポリマーは優れた耐光性および耐酸化性を有するが、結晶性の程度が低いため融点は 43°C 程度と低い。

線状EAOsおよびSLEPsの使用、特に最も低い密度を有するそれらの使用は、加工特性の全体的なバランスにおける改良に対しての要望へと導く。その要望は、STI、MS、STおよびUSTにおける同時の向上を含む。これらの向上は、ゲル粒子の生成を実質的に避けるための要求によって制約される。存在する場合には、ゲル粒子は、薄い壁を備えた押出品、フィルム、およびシートの外観に悪影響を及ぼす。

1996年3月5日に出願された米国特許出願シリアルナンバー第60/012873号は、過酸化物の使用によるEAOコポリマーの流動学的改質を教示する。そのような使用から得られるひとつの効果は、STIを未改質樹脂に対しての7.6から改質樹脂に対して158.5まで高める能力である。過酸化物の使用は、 150°C でMSにおいて未改質樹脂に対しての 0.81 cN から改質樹脂に対して 66.75 cN への増加をもたらす。これらの効果は測定可能なゲル含量なしで達成される。しかしながら、過酸化物改質は、EAOコポリマーのUSTまたはSTのどちらにおいてもいかなる改良をももたらさない。

W. K. Fischerは、EAOポリマーとポリオレフィンとの配合物に関して種々の教示を提供する。例えば、米国特許第3,758,643号および同第3,806,558号は、EAOコポリマーとポリオレフィンとの部分的に硬化された配合物についての教示を含む。米国特許第3,862,106号は、EAOコポリマーとポリオレフィンとの熱可塑性の動的に硬化された配合物に関する。部分的硬化と動的硬化のいずれも不溶性のゲル含量における増加へと導く。不溶性ゲル含量（またはゲル値）に対する試験は、 23°C でシクロヘキサンを用いる。許容される代替物は、シクロヘキサンを使用して見出されたゲル値よりも30～50%低いゲル値をもたらす一般的な溶媒である沸騰しているキシレンである。Fischerは、部分的に硬化した組成物または動的に硬化した組成物

がロッドで1/8として押し出される際に、許容できない粗さを引き起こすのに

十分高いレベルでゲル粒子が存在するいくつかの例を提供する。

G. Von Bodungenらは、米国特許第3,957,919号において、米国特許第3,862,106号の熱動的に硬化したEAO/ポリオレフィン配合組成物へのポリエチレン(PE)の混合を教示する。PEは、ポリプロピレン(PP)のようなポリオレフィンを鎖の切断から保護する助けとなる。同様に、これはシクロヘキサンで測定された増加したゲル含量へと導く。

A. Y. Coranらは、米国特許第4,130,535号において、結晶性熱可塑性ポリオレフィンと加硫されたEAOコポリマーのラバーとの配合物を含有する熱可塑性加硫ゴム(TPVs)を教示する。これらの組成物は、3%以下のラバーがシクロヘキサンにおいて23℃で抽出可能であるので、高いゲル含量を有する。

発明の要旨

過酸化物の添加によるなどのレオロジー改質は、EAOポリマーのSTまたはUST限界に効果がなくても、少なくとも1種のエラストマー性EAOポリマーまたはEAOポリマー配合物と、PPのような高融点ポリオレフィンとの配合物のSTおよびUST限界に劇的な効果をもたらすことが、驚くべきことにここで見出された。さらに、このような配合物のレオロジー改質は、(a)レオロジー改質されたEAOポリマーもしくはEAOポリマー配合物、または(b)レオロジー改質なしの、同一の高融点ポリオレフィンとEAOポリマーまたはEAOポリマー配合物との配合物のSTIを超えるSTIをもたらす。

本発明のひとつの形態は、EAOポリマーまたはEAOポリマー配合物と、PPホモポリマーおよびプロピレン/エチレン(P/E)コポリマーから選択された少なくとも1種の高融点ポリマーとを含有する、レオロジー改質された、実質的にゲルなしのTPE組成物であり、該組成物は4つの特性の少なくとも3つを有し、該特性は、少なくとも(≧)20のSTI、レオロジー改質なしの組成物のMSの≧1.5倍のMS、レオロジー改質なしの組成物のSTを≧10℃超えるST、およびレオロジー改質なしの組成物のUST限界を≧10℃超えるUS

T限界である。

レオロジー改質されたTPE組成物は、例えば、充填材、安定剤、分散剤、顔料、およびプロセスオイルを含む、慣用の添加剤または加工助剤とコンパウンドされてもよい。本発明のレオロジー改質ポリマーから製造された化合物は、同一のポリマーから製造されるが、レオロジー改質なしの化合物を超えた加工の利点を保持する。レオロジー改質は、好ましくは過酸化物によって引き起こされるが、熱的に、またはe-ビームを含む照射によって達成されることもできる。

第1の関連形態において、第1の形態のTPE組成物は、プロセスオイル、充填材、および発泡剤から選択された少なくとも1種の添加剤をさらに含有する。

第2の関連形態において、第1の形態のTPE組成物は、製品の製造に先立って、他の1種のポリマー、好ましくはTPE組成物を製造するために使用されたポリマーの1種と配合されてもよい。そのような配合はいかなる慣用の技術によって行ってもよい。ひとつの技術は、TPE組成物のペレットと他の1種のポリマーのペレットとをドライブブレンドすることを含む。

本発明の第2の形態は、レオロジーが改質された、実質的にゲルなしのTPE組成物を製造する方法であり、その方法は：a) 有機過酸化物と、少なくとも1種の(1) エラストマー性EAOポリマーまたはEAOポリマー配合物、および(2) PPホモポリマーおよびP/Eコポリマーから選択された高融点ポリマーを含有する溶融ポリマー組成物の化合をもたらし；そしてb) その化合物を(1) 溶融ポリマー組成物の全体にわたって過酸化物を分散させ、(2) その溶融ポリマー組成物の十分なレオロジー改質に効果を及ぼし、および(3) 不溶性ポリマーゲルの形成を実質的に排除するのに十分な剪断の状態に当てながら、溶融状態にその化合物を維持する工程を具え、十分なレオロジー改質は、4つの特性の少なくとも3つの組み合わせによって測定され、その特性は、 $STI \geq 20$ 、レオロジー改質なしのポリマー配合物のMSの ≥ 1.5 倍のMS、レオロジー改質なしのポリマー配合物のSTを $\geq 10^\circ\text{C}$ 超えるST、およびレオロジー改質なしのポリマー配合物のUST限界を $\geq 10^\circ\text{C}$ 超えるUST限界である。本発明の方法は、c) レオロジー改質されたポリマー配合物が、4つの特定の少なくとも3

つの組み合わせを有する製品に変換される工程を随意に含む。その方法は、さらに改変されて工程 c) の前に連続して起こる中間の工程 b 1) および b 2) を

具えることもできる。工程 b 1) は、固体としてのレオロジー改質されたポリマー配合物の回収を含む。工程 b 2) は、製品を製造するために十分な溶融状態への固体の変換を含む。

第2の形態のひとつの変形は、溶融ポリマー組成物が溶融状態であるうちに、しかしエラストマー性 E A O ポリマーまたはエラストマー性 E A O ポリマー配合物のレオロジー改質に続いて、高融点ポリマーを溶融ポリマー組成物に添加する工程を具える。

第2の形態の第2の変形は、工程 b) の前または後のいずれかに、プロセスオイル、充填材、および発泡剤から選択された少なくとも1種の添加剤を添加する工程を具える。プロセスオイル、充填材、および発泡剤の量は、それぞれ、0～50重量パーセント(wt%)、0～70wt%、および0～10wt%の範囲内であり、すべての量は組成物の総重量に基づく。その充填材が存在する場合には、ガラス、シリカ、カーボンブラック、金属炭酸塩、金属硫酸塩、タルク、クレー、およびグラファイトファイバーから選択される。

本発明の第3の形態は、本発明の第1の形態の T P E 組成物、または本発明の第2の形態の方法により製造された T P E 組成物から製造されたその少なくとも1部品を有する製品である。その組成物は、相対的に長い流路 (flow paths) および狭い流導管 (flow channels) と組み合わせて適当な圧力上限を有する装置を用いて製品を容易に形成することを可能とする。以下の段落は、適当な製品の部分的な列挙を含む。

発明の詳細な説明

本発明の組成物は、上記のプロセスのような慣用のポリマー加工プロセスを用いて、種々の造形品を形成することができる。適当な造形品の、完全からは遠いが部分的な列挙は、自動車の車体部品および非自動車部品の両方を含む。自動車部品は、バンパーフェーシア、車体側方モールディング、外装部品、内装部品、通気遮断壁、エアダクト、ホイールカバー、並びにインストルメントおよびドア

パネルスキンを含む。非自動車部品または用途は、ポリマーフィルム、ポリマーシート、ごみ入れ、貯蔵コンテナ、足びれ、ローンファニチャーストリップまた

はウェッジ、芝刈り機および他のガーデン器具部品、レクリエーション用自動車部品、ゴルフカート部品、実用カート部品、並びに船舶部品を含む。組成物は、屋根膜のような屋根用途に使用されることもできる。その組成物は、さらに、長靴、特に工業用作業長靴用のシャフトのような履物の部品の加工において使用されることができる。当業者は、過度の実験なしにこの列挙を容易に増すことができる。

本発明のレオロジー改質された組成物は、エラストマー性EAOポリマーまたはEAOポリマー配合物と、高融点ポリマーとを含有する。その組成物は、好ましくは、50～90wt%の量でEAOポリマーまたはEAOポリマー配合物を、および50～10wt%の量で高融点ポリマーを含有し、いずれの百分率も組成物の重量に基づく。その量は、好ましくは、65～85wt%EAOおよび35～15wt%高融点ポリマーである。その量は合計100%にされる。

本発明に適しているEAOポリマー（“エチレンポリマー”とも称される）は、インターポリマーおよびジエン変性インターポリマーを含む。具体的なポリマーは、エチレン/プロピレン（EP）コポリマー、エチレン/ブチレン（EB）コポリマー、エチレン/オクテン（EO）コポリマー、エチレン/アルファオレフィン/ジエン変性（EAODM）インターポリマー、およびエチレン/プロピレン/ジエン変性（EPDM）インターポリマーを含む。さらに詳しい具体例は、線状超低密度ポリエチレン（ULDPE）（例えば、The Dow Chemical Companyによって製造されたAttane（商標））、均一に分岐した線状EAOコポリマー（例えば、Mitsui Petro Chemicals Company LimitedによるTafmer（商標）およびExxon Chemical CompanyによるExact（商標））、および均一に分岐した実質的に線状のEAOポリマー（例えば、The Dow Chemical Companyから入手可能なAffinity（商標）およびDuPont Dow Elastomers L.L.C.から入手可能なEngage（登録商標））を含む。好ましいEAOポリマーは、（ASTM D-792に準じて測定された）密度が0.85～0.92g/cc、

特に0.85～0.90 g/ccであり、および(ASTM D-1238 (190℃/2.16 kg重)に準じて測定された)メルトインデックスもしくは I_2 が0.01～30、好ましくは0.

0.5～10 g/10分である均一に分岐された線状および実質的に線状のエチレンコポリマーを含む。

(“SLEPs”としても知られている)実質的に線状のエチレンコポリマーまたはインターポリマーは特に好ましい。さらに、(0.5～50 wt %のビニルアセテートから誘導された単位を含有する)EVAのような種々の機能化されたエチレンコポリマーも適当である。EVAポリマーを使用する場合、 I_2 が0.01～500、好ましくは0.05～50 g/10分であるものが好ましい。

“実質的に線状”とは、ポリマーが主鎖において炭素1000個当たり0.01～3の長鎖分岐で置換された主鎖を有することである。

“長鎖分岐”または“LCB”とは、EAOポリマーまたはEAOポリマー配合物の主鎖への α -オレフィンの導入から得られる短鎖の長さを超える鎖の長さのことである。炭素-13核磁気共鳴(C^{13} NMR)分光分析法は、その鎖中の炭素原子の実際の数を読み取るか、または測定することはできないが、その長さが6個の炭素原子(C_6)を超えると、EAOポリマーの分子量分布(MWD)から、LCBの存在が測定されるか、または少なくとも推定されることができる。それは、ASTM D-1238 (190℃、10 kg重)によって測定されたメルトフローレート(MFR)またはメルトインデックス(I_{10})と I_2 との比(I_{10}/I_2)から測定されることもできる。

“インターポリマー”は、ポリマー中に重合された ≥ 2 種のモノマーを有するポリマーを称する。それは、例えば、コポリマー、ターポリマーおよびテトラポリマーを含む。特に、エチレンと、少なくとも1種のコモノマー、典型的に $C_3 \sim C_{20}$ α -オレフィン、および好ましくは $C_3 \sim C_{10}$ α -オレフィンとの重合により調製されたポリマーを含む。具体的な α -オレフィンは、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘプテン、1-オクテン、およびスチレンである。好ましいコポリマーは、EP、EB、エチレン/ヘ

キセナー１（EH）およびEOポリマーを含む。具体的なターポリマーは、エチレン／プロピレン／オクテンターポリマー、および、ジシクロペンタジエン、１，４－ヘキサジエン、ピペリレン、または５－エチリデン－２－ノルボルネン（ENB）のような、エチレンと $C_3 \sim C_{20}$ α -オレフィンとジエンとのターポリマーである。

“エラストマー性”とは、密度が 0.910 g/cc より小さく(<)、望ましくは $<0.900 \text{ g/cc}$ 、好ましくは $<0.895 \text{ g/cc}$ 、一層好ましくは $<0.880 \text{ g/cm}$ 、さらに一層好ましくは $<0.875 \text{ g/cc}$ 、さらにより一層好ましくは $<0.870 \text{ g/cc}$ であり、およびパーセント結晶度は、 $<33\%$ 、好ましくは $<29\%$ 、そして一層好ましくは $<23\%$ であるEAOポリマーまたはEAOポリマー配合物を意味する。密度は好ましくは 0.85 g/cc より大きい(>)。パーセント結晶度は示差走査熱量計(DSC)によって測定される。

SLEPsは、狭いMWDおよび短鎖分岐の狭い分布(SCBD)により特徴づけられ、そして米国特許第5,272,236号および同第5,278,272号に記載されるように調製されてもよく、両者の関連部分はこちらで参照することにより本明細書の一部をなすものとする。SLEPsは、長鎖分岐(LCB)と対である狭いMWDおよび狭いSCBDのために、顕著に優れた物理的特性を示す。

米国特許第5,272,236号(第5欄第67行から第6欄第28行)は、少なくとも1つの反応器を用いているが、複数の反応器を用いてもよい連続的に制御された重合プロセスによる、所望の特性を有するSLEPを生成するために十分な重合温度および圧力でのSLEP製造を記載している。このプロセスは、好ましくは、 $20 \sim 250^\circ\text{C}$ の温度で操作し、および制限形状寸法触媒(CGC)技術を用いた溶液重合プロセスである。適当なCGCsは、米国特許第5,272,236号の第6欄第29行から第13欄第50行に開示されている。

エチレン含量が $20 \sim 90 \text{ wt}\%$ 、さらに好ましくは $30 \sim 89 \text{ wt}\%$ であり、残余は1種または2種以上のモノマーを含有するような好ましいSLEPは

、多数の明確な特性を有している。エチレンおよびモノマーの含量は、S L E Pの重量に基づき、そして合計モノマー含量が100wt %になるように選択される。

さらなる明確なS L E P特性は、 I_2 およびMFRまたは I_{10}/I_2 を含む。インターポリマーは、好ましくは、 $0.01 \sim 30 \text{ g}/10 \text{ 分}$ 、さらに好ましく

は $0.05 \sim 10 \text{ g}/10 \text{ 分}$ の I_2 を有する。そのS L E Pは、 $I_{10}/I_2 \geq 5.63$ 、好ましくは $6.5 \sim 15$ 、さらに好ましくは $7 \sim 10$ を有する。S L E Pに対して、その I_{10}/I_2 比は、そのポリマーにおいて、LCBの程度の指標として使い、したがって一層大きい I_{10}/I_2 比はポリマー中のLCBの一層高い程度に等しい。

前述の規準に合致するS L E P sは、例えば、The Dow Chemical Company およびDuPont Dow Elastomers L.L.C.によってCGCを用いて製造されたENGAGE（登録商標）ポリオレフィンエラストマーおよび他のポリマーを含む。

高融点ポリマーは、プロピレンのホモポリマー、プロピレンと、エチレン、1-ブテン、1-ヘキセン、または4-メチル-1-ペンテンのような α -オレフィンとのコポリマーである。そのポリマーは、ホモポリマーと、コポリマー、有核ホモポリマー、または有核コポリマーとの配合物であってもよい。それは、さらに、ホモポリマーとコポリマーとの有核配合物であってもよい。 α -オレフィンは、好ましくはエチレンである。そのコポリマーは、ランダムコポリマー、あるいはブロックコポリマー、またはランダムコポリマーとブロックコポリマーとの配合物であってもよい。この成分は、メルトフローレート（MFR）（ 230°C および 2.16 kg 重）が $0.3 \sim 60 \text{ g}/10 \text{ 分}$ 、好ましくは $0.8 \sim 40 \text{ g}/10 \text{ 分}$ 、さらに好ましくは $1 \sim 35 \text{ g}/10 \text{ 分}$ であるPPホモポリマーおよびP/Eコポリマーから、好ましくは選択される。

ここで使用される“有核”は、Millikenから市販されているMillad（商標）、ジベンジルソルビトールのような核剤の添加によって変性されているポリマーを称す。他の慣用の核剤を使用してもよい。

PPの調製は、Cecchinの米国特許第4,177,160号によって記

載されているように、アルミニウムジエチルモノクロライドと組み合わせたチタニウムトリクロライドのようなチーグラー触媒の使用を含む。PPを生成するために使用される重合プロセスは、50～90℃および0.5～1.5MPa（5～15atm）で行なわれるスラリープロセス、および、特別の管理が施されて非晶性ポリマーが除去されなければならない気相と液状モノマーの両方のプロセスを含む。エチレンは、その反応に添加されて、エチレンブロックを有するポリ

プロピレンが形成されてもよい。PP樹脂は、関連するプロセスとともに、種々のメタロセン触媒、一部位触媒および制限形状寸法触媒のいずれかを使用して調製されてもよい。

適当な有機過酸化物は、120℃で半減期 \geq 1時間を有する。具体的な過酸化物は、北アメリカのElf Atochemによって製造されたLupersol（商標）過酸化物、またはMoury Chemical Companyによって製造されたTrigonox（商標）有機過酸化物と同様に、 α ， α' ービス（ t ーブチルペルオキシ）ージイソプロピルベンゼンを含有し、および商品名VULCUP（商標）でHercules， Inc. から入手可能な一連の加硫および重合剤、ジクミルペルオキサイドを含有し、および商品名Dicup（商標）でHercules， Inc. から入手可能な一連のそのような剤を含む。Lupersol（商標）過酸化物は、Lupersol（商標）101（2，5ージメチルー2，5ージ（ t ーブチルペルオキシ）ヘキサン）、Lupersol（商標）130（2，5ージメチルー2，5ージ（ t ーブチルペルオキシ）ヘキシノー3）およびLupersol（商標）575（ t ーアミルペルオキシー2ーエチルヘキサノエート）を含む。他の適当な過酸化物は、2，5ージメチルー2，5ージ（ t ーブチルペルオキシ）ヘキサン、ジ（ t ーブチルペルオキシド）、2，5ージ（ t ーアミルペルオキシ）ー2，5ージメチルヘキサン、2，5ージ（ t ーブチルペルオキシ）ー2，5ージフェニルヘキサン、ビス（アルファーメチルベンジル）ペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、 t ーブチルペルベンゾエート、およびビス（ t ーブチルペルオキシ）ージイソプロピルベンゼンを含む。

過酸化物は、4つの特性の \geq 3つ：STI \geq 20、好ましくは \geq 25、さらに

好ましくは ≥ 30 、およびさらに一層好ましくは ≥ 35 、レオロジー改質なその組成物のMSの ≥ 1.5 倍、好ましくは ≥ 1.6 倍、およびさらに好ましくは ≥ 2 倍のMS、レオロジー改質なしの組成物のSTを $\geq 10^\circ\text{C}$ 超えるST、並びにレオロジー改質なしの組成物のUST限界を $\geq 10^\circ\text{C}$ 超えるUST限界、を提供するために十分な量で使用される。その過酸化物は、ポリマー100万重量部当たり1500~10,000重量部(ppm)の範囲内の量で適当に存在する。その範囲は、望ましくは2,000~8,000、好ましくは3,000~6,

000 ppmである。

過酸化物は、当業者に知られているいかなる慣用の方法によって添加されることもできる。レオロジー改質された組成物の製造にあたりプロセスオイルが使用される場合は、過酸化物は、加工の間に、プロセスオイルまたは他の分散助剤中の溶液または分散液として、そのポリマー配合物が溶融状態である所で加工装置に射出されてもよい。その溶液または分散液中の過酸化物の濃度は変化させてもよいが、溶液または分散液の重量に基づいて20~40重量%の濃度が許容可能な結果を提供する。その溶液または分散液は、ドライブレンドされたポリマーペレットと混合され、およびドライブレンドされたポリマーペレットに吸収されることが可能である。過酸化物が液体であれば、プロセスオイル中の溶液または分散液を形成することなしにそのまま使用してもよい。例えば、液状の過酸化物を高速のブレンダーにドライポリマーペレットとともに添加し、ブレンダー内容物を混合作用に短時間の間にわたって当て、ついで吸収作用が十分に完了したとみなされるまでその内容物を静置しておくことができる。小スケールでは、Welex Papenmeier Type TGAHK20 ブレンダー (Papenmeier Corporation) を使用して、30~45秒のような時間にわたって混合作用をもたらすことができる。これは典型的につづいて30分静置される。一層好ましい手順において、固体の過酸化物がポリマーペレットとともに、ペレットがコンパウンディング装置に入るときに添加される。過酸化物は、Haake、Banbury ミキサー、Farrel 連続ミキサー、またはBussニーダーのようなコンパウンディング装置中のポリマー溶融物に添加されることもできる。過

酸化物は、ポリマーペレットのドライブレンディングと併せて固体として添加されることもできる。

ポリマー組成物中の不溶性ゲルの存在を探知するために、および、所望されるならば、不溶性ゲルを定量するために、ASTM D 2765-90、方法Bに記載されているように、単に組成物を還流キシレンのような適当な溶媒に12時間にわたって浸漬して置く。ついで、組成物のいかなる不溶性の部分をも単離され、乾燥され、そして、組成物の知識に基づいて適当な補正をしながら、重量測定される。例えば、非重合性、溶媒溶解性の成分は、その初期重量から引かれ、

そして非重合性、溶媒不溶性成分の重量は、初期および最終重量のいずれからも引かれる。回収された不溶性ポリマーは、パーセントゲル（%ゲル）含量として報告される。本発明の目的のため、“実質的にゲルなし”とは、キシレンを溶媒として使用したとき、望ましくは<10%、さらに望ましくは<8%、好ましくは<5%、さらに好ましくは<3%、さらに一層好ましくは<2%、さらにより一層好ましくは<0.5%、そして最も好ましくは検知可能な限界を下回る%ゲル含量を意味する。ゲルが許容されるある一定の最終用途に対しては、%ゲル含量は一層高くなることができる。

本発明の組成物は、ポリマーに慣用に添加される1種または2種以上のいかなる材料とともにコンパウンドされてもよい。これらの材料は、例えば、レオロジー改質されていないEAOs、プロセスオイル、可塑剤、安定剤、充填材（強化および未強化の両者）を含む特殊添加剤、および顔料を含む。これらの材料は、このような組成物がレオロジー改質される前または後のいずれかに本発明の組成物とコンパウンドされてもよい。当業者は、過度の実験なしで、コンパウンドのタイミングと同様に、添加剤および添加剤の量のいかなる適当な組み合わせをも容易に選択することができる。

レオロジー改質されたEAOポリマー配合物が、ムーニー粘度（ML₁₊₄、125℃） ≥ 50 、好ましくは ≥ 60 、およびさらに好ましくは ≥ 70 であるEOコポリマーのようなレオロジー改質されていないEAOを用いてさらに改質され

、または混合される場合、その未改質のEAOは、組成物の総重量に基づいて、0より多く30wt%までの範囲内の量で望ましくは存在する。その範囲は好ましくは5~20wt%であり、さらに好ましくは8~20wt%である。

プロセスオイルがたびたび使用されて、組成物の粘度、硬度、モジュラス、および費用の1または2以上を減少する。最も慣用のプロセスオイルは、それらがパラフィン系油、ナフテン系油、または芳香油として分類されているかどうかによって特定のASTM指定を有する。一般的にエラストマー、および特に本発明のレオロジー改質されたTPE組成物の加工における当業者は、どのようなタイプのオイルが最も有益であるかを認識するであろう。プロセスオイルが使用される場合には、組成物の総重量に基づいて15~50wt%の範囲内の量で望ましくは存在する。

種々の特殊添加剤が本発明の組成物において使用されることができる。添加剤は、酸化防止剤；界面活性剤；粘着防止剤；潤滑剤；有機金属化合物、イソチアゾロン、有機硫黄化合物、およびメルカプタン等の抗菌物質；フェノー系誘導体、第二アミン、垂リン酸塩、およびチオエステル等の酸化防止剤；第四アンモニウム化合物、アミン、およびエトキシ化、プロポキシ化、またはグリセロール化合物等の静電防止剤；カーボンブラック、ガラス、炭酸カルシウム等の金属炭酸塩、硫酸カルシウム等の金属硫酸塩、タルク、クレー、またはグラファイトファイバー等の充填材および強化剤；加水分解性安定剤；脂肪酸、脂肪酸アルコール、エステル、脂肪酸アミド、金属ステアリン酸塩、パラフィンおよびマクロクリスタリンワックス、シリコン、並びにオルトリン酸エステル等の潤滑剤；微細粒子または粉末固体、石鹸、ワックス、シリコン、ポリグリコール、およびトリメチロールプロパントリスチアレートまたはペンタエリトリールテトラステアレート等の錯エステル等の離型剤；顔料、染料および着色料；o-フタレート、アジペートおよびベンゾエート等の二塩基酸（またはそれらの無水物）と一価アルコールとのエステル等の可塑剤；オルガノスズメルカプチド、チオグリコール酸のオクチルエステル、およびカルボン酸バリウムまたはカドミウム等の熱安定剤；ヒンダードアミン、o-ヒドロキシフェニルベンゾトリアゾール、2-

ヒドロキシ、4-アルコキシベンゾフェノン、サリチラート、シアノアクリレート、ニッケルキレート、並びにマロン酸ベンジリデンおよびオキサニリド等の紫外線光安定剤；並びにゼオライト、モレキュラーシーブ、および他の既知の脱臭剤を含む。好ましいヒンダードフェノール系酸化防止剤は、Ciba-Geigy Corp. から入手可能な I r g a n o x (商標) 1076 酸化防止剤である。使用される場合には、各添加剤は、組成物の総重量に基づいて < 45 wt % の量で典型的に存在する。その量は、有利に 0.001 ~ 20 wt %、好ましくは 0.01 ~ 15 wt %、さらに好ましくは 0.1 ~ 10 wt % である。

レオロジー改質された T P E 組成物は、T P E s を加工するための多くの慣用の手順のいずれかひとつを使用して加工され、部品、シート、または他の形態にしてもよい。組成物は、形成され、紡糸され、または引き伸ばされて、フィルム、

繊維、多層積層体、または押出シートになることもでき、または1種または2種以上の有機もしくは無機物質と、そのような目的に適当な機械で、コンパウンドされることができる。

レオロジー改質された T P E 組成物は、驚くべきことに、レオロジー改質に当てられていない E A O コポリマーと P P のような高融点ポリマーとの単なる配合物と比較して改良された特性を有する。有機過酸化物または他の遊離基を生成する化合物の方法によってであろうと、紫外線または e-ビームのような照射源の使用によってであろうと、または有機過酸化物のような化合物とともに、あるいはそのような化合物なしで熱を当てることによってであろうと、レオロジー改質は4つの所望され、および改良された特性の ≥ 3 の組み合わせをもたらす。関心事である2つの特性は、 ≥ 20 、好ましくは ≥ 25 、さらに好ましくは ≥ 30 、さらに一層好ましくは ≥ 35 である S T I、およびレオロジー改質なしで組成物の U S T 限界を $\geq 10^\circ\text{C}$ 超える、流動度測定動的分析 (Rheometrics Dynamic Analysis (R D A)) によって測定された U S T 限界である。コンパウンドされていない状態において、本発明の組成物に対して関心事であるさらなる2つの特性は、レオロジー改質なしに対する組成物セーブと等しいもの (a like composition

save) のMSの ≥ 1.5 倍、好ましくは ≥ 1.6 倍、さらに好ましくは ≥ 2 倍であるMS、およびレオロジー改質なしの組成物のSTより $\geq 10^{\circ}\text{C}$ を超えるSTである。

実施例

以下の実施例は本発明を具体的に説明するが、明示的にも黙示的にも本発明を限定するものではない。他に記載されない限り、すべての部(pbw)およびパーセント(wt%)は、総重量を基準とした重量による。本発明の実施例(Ex)は、アラビア数字で特定され、アルファベットの文字は比較例を特定する(比較例Ex)。

実施例1～3および比較例A～F

9つのサンプル組成物、実施例1～3および比較例A～Fを、実施例1～3に

対する基本手順および比較例A～Fに対してその基本手順のある改変を用いて、3種の異なるEAOポリマーから製造した。高剪断混合スクリュセクションを備えたZSK30ミリメートル(mm)、Werner Pfleiderer、同時回転、二軸スクリュ押出機へのドライポリマーペレットの供給をすべてのサンプルに行った。その押出機を毎分250回転の速度で操作して、効果的にドライペレットを溶融加工した。

実施例1～3および比較例D～Fに対して、ペレットは、75wt%EAOポリマーと25wt%PP-1、PPホモポリマー(Himontから市販されているProfax(登録商標)6231、20g/10分のMFR(230°Cおよび2.16kg重))とのドライブレンドであり、いずれの百分率もドライブレンドの重量に基づく。

DuPont Dow Elastomers L.L.C.からすべて入手可能であるEAOポリマーは、EAO-1、メルトインデックス(I_2)が0.5g/10分(190°C、2.12キログラム(kg))であり、および密度(ρ)が0.868g/ccであるポリオレフィンエラストマー(POE)(Engage(登録商標)8150)；EAO-2、 I_2 が0.5g/10分であり、および ρ が0.863g/ccであるPOE(Engage(登録商標)8180)；並びにEAO-3、 I_2 が1

g/10分であり、および ρ が0.858 g/ccであるPOE (Engage (登録商標) 8842) である。

華氏100° (°F) (38°C)で100セーボルトユニバーサル秒 (SUS) の粘度を有する、O-3、石油蒸留物物、溶媒精製重パラフィン系油 (LyondellのTufflo (登録商標) 10) 中の過酸化物 (北アメリカのElf Atoc hemからLupersol (登録商標) 101として入手可能な、2, 5-ジメチルー2, 5-ジ (ターブチルペルオキシ) ヘキサン) の20 wt %溶液を、押出機に、(5つのゾーンの) ゾーン2の始まりで射出した。その溶液を、ポリマーに過酸化物を加えた重量に基づいて、3000 ppmの過酸化物濃度を提供するのに十分なフローレートで射出した。ゾーン1および2を、それぞれ170°Cおよび180°Cにセットした。ゾーン3~5および押出機ダイを200°Cにセットした。これらの温度は、230°C以下のピーク溶融温度をもたらした。

表Iは9つのサンプルのデータをまとめる。表Iは、EPOポリマーを列挙し、wt % PP-1を特定し、並びにppmで表された過酸化物の量、STI、cNで表されたMS、°Cで表されたUST、および°Cで表されたSTを含む。表Iに示されていないが、表Iで使用されたEAOポリマーは典型的に次の特性を有する：3~10のSTI、3~7 cNのMS、57~70°CのUST、および30~45°CのST。

表 I

実施例／ 比較例	EAO	PP-I (wt%)	過酸化 物 (ppm)	STI	MS (cN)	UST (°C)	ST (°C)
1	1	25	3000	61.2	7.3	92	112
2	2	25	3000	76.2	8.9	85	109
3	3	25	3000	44.5	9.5	54	96
A	1	25	0	5.5	4.8	72	79
B	2	25	0	11.3	5.4	70	78
C	3	25	0	3.0	3.6	61	85
D	1	0	3000	38.1	24.8	71	45
E	2	0	3000	33.1	28.3	62	39
F	3	0	3000	26.3	19.3	57	29

実施例3に対する54℃のUSTの値は、誤りであると考えられる。この考えは本発明の他の実施例に対するデータの傾向から生じる。

表Iに示されたデータはいくつかのポイントを具体的に示す。まず、実施例3におけるUSTに対する矛盾したデータ点以外の、EAOとPP（実施例1～3）の過酸化物改質された化合物は、過酸化物改質なしの同一の化合物（比較例A～C）および過酸化物で改質されたEAO（比較例D～F）に比較して、STI、MS、USTおよびSTの所望のバランスをもたらす。第2に、過酸化物改質されたEAO（比較例D～F）は、過酸化物改質していないEAO／PP配合

物（比較例A～C）よりも良好なSTIおよびMSの値を有するが、STの値が低い。第3に、過酸化物改質されたEAOも、未改質配合物も、過酸化物改質された配合物（実施例3は例外とした）のUSTと同様に良好なUSTを有しない。実施例1～3のUSTおよびSTの値は、USTおよびSTと同様の値を提供するためのEAOの（過酸化物添加の方法による）レオロジー改質（比較例D～F）の失敗という観点でみると特に予想外である。

実施例4～7

EAO-1およびPP-2を用いて、実施例1～3の手順および装置を使用し

て、3000ppmではなく1500ppmおよび4500ppmのレベルで同一の過酸化物と、25wt%ではなく15wt%および35wt%のPPレベルで、さらに4つのサンプルを調製した。PP-2 (Profax (商標) 6523、Himont) は4g/10分のMFRを有する。表・は実施例4～7のデータをまとめる。

表Ⅱ－適用可能性の範囲

実施例	PP-2 (wt%)	過酸化物 (ppm)	STI	MS (cN)	UST (°C)	ST (°C)
4	35	4500	85	3.7	146	111
5	35	1500	23	4.0	132	112
6	15	4500	80	20.0	67	97
7	15	1500	34	9.5	64	115

そのデータは、単にPPおよびEAO/PP配合物の過酸化物含量を変えることにより、所望の特性を適応させることにおいて相当な許容度があることを示している。

実施例8および9

EAO-4 (Engage (登録商標) 8190、93wt%のEAO-3と7wt%のPP-4 (Himontから入手可能なProfax (商標) 632

3、12g/10分のMFRを有するPPホモポリマー)との配合物、その配合物は、0.859g/ccの総合密度および1g/10分のI₂を有し、DuPont Dow Elastomers L.L.C.から入手可能である)およびPP-4を用いて、実施例1～3の手順および装置を使用して、3000ppmではなく6000ppmおよび10000ppmのレベルで同一の過酸化物を用いて、さらに2つのサンプルを調製した。装置の制限により、過酸化物/オイル中の過酸化物の濃度は、それぞれ25wt%および33wt%に高められた。溶液とポリマーを併せた重量に基づいて、2.4wt%の溶液のポンプ添加割合は、6000ppmのレベルを提供し、そして3wt%の割合は10,000ppmのレベルを提供した。実施例8および9は、それぞれ56および100のSTIを有した。実施例8および9のUSTは、それぞれ150℃および157℃である。実施例9のMSは1

1 c Nである。

押出機からのポリマー押出物を0.040インチ(1mm)厚のリボンダイを通して華氏330度(166℃)で押し出したとき、実施例8および9はいずれも目視できるゲルのない平滑なりボンを生成した。ASTM D-2765-90、方法Bに準じて、還流しているキシレンにおいて12時間にわたって試験したとき、実施例8および9に対してそれぞれ不溶性ゲル含量は、0.1%および1.45wt%であった。

これらの実施例のデータは、不溶性ゲル含量に関して、実施例1～7に対して使用されたよりも高い過酸化物含量で満足な結果が得られたことを説明する。実施例8および9は、上記のとおり、満足なUSTおよびMSも有し、そして満足なSTIおよびSTの値を有することが予想される。不溶性ゲル含量は、高められたレベルの過酸化物で増加すべきであるので、一層低い過酸化物レベルを有する実施例1～7のすべても、一層低いゲル含量を有すべきである。

実施例10～12および比較例G～I

実施例1～3および比較例A～Cの手順および装置を用いて、6つの追加サンプル材料を調製した。実施例10～12のすべては過酸化物レオロジー改質剤を使用したか、比較例G～Iは使用しなかった。

実施例10および比較例Gを、75wt%のEAO-5(ムーニー粘度が45、エチレン含量が75wt%、およびジエン含量が8wt%以下であり、DuPont Dow Elastomers L.L.C.から入手可能である実験用EPDMポリマー)と、25wt%のPP-1とから調製した。いずれの百分率も組み合わせられたポリマーの重量に基づく。実施例10は3000ppmの過酸化物レベルを用いた。

実施例11および比較例Hを、80wt%のEAO-6、8のI₂および0.87g/ccの密度を有する線状EPポリマー(Tafmer(商標)P0180、Mitsui Petrochemical)と、20wt%のPP-2の配合物から調製した。いずれの百分率も組み合わせられたポリマーの重量に基づく。実施例11は6000ppmの過酸化物レベルを用いた。

実施例12および比較例Iを、80wt%のEAO-7、線状エチレンポリマ

ー (Exact (登録商標) 4003, Exxon Chemical) と、20 wt % の PP-2 との配合物から調製した。いずれの百分率も組み合わせられたポリマーの重量に基づく。実施例 12 は 6000 ppm の過酸化物レベルを用いた。

実施例 10～12 および比較例 G～I に対するデータを表 III にまとめる。

表 III - 適用可能性の範囲

実施例/ 比較例	PP (wt%)	過酸化物 (ppm)	STI	MS (cN)	UST (°C)	ST (°C)
10	25	3000	174	26	159	111
G	25	0	30	12	64	52
11	20	6000	44	11.6	56	120
H	20	0	2.8	<0.5	53	83
12	20	6000	65	8.7	88	120
I	20	0	2.2	<0.5	87	70

表 III に記載されたデータは、他の EAO ポリマーおよび PP ポリマーが、レオロジー改質された化合物をそれらの未改質の同等物とそれぞれ比較する場合に、MS、STI、UST および ST の少なくとも 3 つに関して、満足な結果を生む

ことを示す。

比較例 J および K

実施例 1～3 および比較例 A～F に対して使用したものとは異なるプロピレンポリマー、異なる手順、および異なる装置を用いて、2 種のレオロジー改質された組成物を調製した。第一工程として、秤量供給装置が 75 pbw の EAO-1 と、25 pbw の PP-3、P/E コポリマー (Rexene Products Company から市販されている Rexene (登録商標) 23S2A、2 g/10 分の MFR) とを、振動ベルトに、対応して供給した。振動ベルトは、ポリマーを押出機ののど部に供給するように、そのポリマーをドライブレンドした。

押出機は、Berlyn 2.5 インチ (6.35 cm)、32:1 一軸スクリュウ押出機であり、75 馬力の (HP) のモーターを備える。押出機のスクリュウは、Newcastle Industries レオロジー改質スクリュウ (32.5 インチ (82

．55 cm) トランジションゾーン、7.25 インチ (18.42 cm) ギアミキシングゾーン、13.5 インチ (34.29 cm) ベントをつけた計量ゾーン、および30.5 インチ (77.47 cm) 初期の供給ゾーンに続くトランジションゾーン) である。そのゾーンを次のとおりの温度に加熱した：ゾーン1、225℃；ゾーン2、225℃；ゾーン3、125℃；ゾーン4、200℃；およびゾーン5、200℃。そのスクリュースは120 rpmの速度で回転して、毎時150ポンド (68.0キログラム(kg)) のポリマー押出物をもたらす。そのポリマー押出物を、GALA水中ペレタイザーと、1383 rpmで回転する二枚羽根カッターヘッドを備えた12孔ダイ (3mm/孔) を用いて、ペレットにした。

20%ジ (第3ブチルペルオキシド) および80%鉱油 (Penrecoから入手可能なDrakeol (登録商標) 34、0.865比重) を含有する過酸化化物溶液を、ポートを通して押出機のパレルに、ギアミキサーが開始する場所をちょうど過ぎたポイントで射出した。Williams V-シリーズ空気圧計量ポンプを用いて、溶液を平方インチ当たり2500ポンド (psi) (17.2メガパスカル(MPa)) の圧力で射出した。射出速度を調節して、比較例J

およびKに対してそれぞれ4000 ppmおよび6000 ppmの過酸化化物レベルを提供した。

押出機からのポリマー押出物を、実施例8および9のように、そのリボンダイを通して押し出したとき、比較例JおよびKはいずれも粗い表面外観およびはつきりと目視できるゲルを有する生成物を生成した。比較例JおよびKに対してそれぞれ不溶性ゲル含量は、22.4%および26.6%であった。

実施例1～3の二軸スクリュース装置および一層低い初期ゾーン温度を用いて、比較例JおよびKの組成物を加工するときに、その装置によってもたらされた高められた混合は、非常に満足な結果を提供した。リボンダイを通して加工されるとき、その組成物は平滑な表面外観を提供し、目視できるゲルを生成しなかった。還流しているキシレン試験に当てたときに、抽出可能な不溶性ゲルはなかった。

同一の組成物を用いて異なる装置で得られた対照的な結果は、局在化ゲルが作り出される前に溶融ポリマー組成物全体にわたるレオロジー改質剤の適当な分散の重要性を強調する。押出機内の温度が高過ぎるか、または、レオロジー改質剤を添加するときに、プロセスオイルのような分散助剤が省かれるなら、過剰の不溶性ゲル含量に関して、同様に不所望の結果が予想される。しかしながら、当業者は、レオロジー改質が、有機過酸化物のような添加剤の使用によらずむしろ照射により生じるときには、分散助剤が除かれてもよいことを認識している。

実施例13～16

実施例13を、重量計量供給装置を用いて、75wt% EAO-8ペレット (Engage (登録商標) 8100、0.87g/ccの ρ および1g/10分の I_2 を有するEOコポリマー (DuPont Dow Elastomers L.L.C.)) と、25wt% PP-4ペレット (Himont から入手可能な、Profax (登録商標) 6323、12g/10分のMFRを有するポリプロピレンホモポリマー) とを実施例1～3のようにZSK30mm二軸スクルー押出機に供給して調製した。O-2、ナフテン系油 (華氏100度 (38℃) で200SUSの粘度 (Shellflex (登録商標)、Shell Chemical)) 中の実施例1～3と同一の過酸化物の33wt%溶液を、ポリマー溶融物が強力ギア混合部に入り始め

るポイントで、押出機に射出した。射出速度は、過酸化物が7000ppmの濃度で存在しているので、ポリマーの押出量に比例した。その押出機は、全部で6つのゾーンを有しているが、その中の2つを200℃にセットした。他の2つは、160℃にセットした供給ゾーンおよび170℃にセットした射出ゾーンである。剪断混合により発生した熱により、ポリマー溶融物は220℃を超えない温度に達した。過酸化物に対する半減期の6倍 (six half lives) を超える押出機内の滞留時間に基づいて、実質的にすべての過酸化物は、押出機内で消費されると信じられている。

実施例14を、実施例13と同一のポリマー配合物と過酸化物溶液を用いて調製したが、実施例13を調製するために使用したプロセスを変えた。その過酸化物溶液を押出機に射出する代わりに、過酸化物溶液を、配合されたEAOおよび

PPペレットの上に注ぎ、そしてすぐにタンブラーミキサーに配置した。混合を30分にわたって続けて、ペレットに過酸化剤溶液を吸収させた。ついで、タンブラーの内容物を実施例13を調製するために使用したものと同一の押出機に供給した。このプロセスの変形は、過酸化剤を押出機に射出することを可能にする射出ポンプなしでのコンパウンディングをシミュレートする。

実施例13のプロセスのもうひとつの変形によって実施例15を調製した。固体の過酸化剤、 α , α' -ビス(t-ブチルペルオキシ)-ジイソプロピルベンゼン(Vulcup(商標)R、Hercules, Inc.)を、過酸化剤溶液のところで使用した。通常、蠟質の結晶性固体である過酸化剤を、スパチュラで粉末にし、ついで、7000ppmの量で、75wt%EAO-8ペレットおよび25wt%PP-4ペレットを含有するファイバードラムに添加した。そのファイバードラムを30分間回転させて、その内容物を押出機に供給する前にドライミックスした。この変形は、液体取り扱い装置に対する必要性を除く。

実施例16は、EAOをEAO-9に変え、および過酸化剤の量を8000ppmに増加するために実施例13セーブを再現した。EAO-9は、 ρ が0.885および I_2 が $I_g/10$ 分であるEOコポリマー(DuPont Dow Elastomers L.L.C.から入手可能なEngage(登録商標)8003)である。

表IVは、STIおよびUSTに関して、実施例13~16のレオロジー改質さ

れた配合物を評価することによって得られた結果をまとめる。STIにおける変化は、多くの要因から起こると信じられている。第一に、EAO/PP配合物における過酸化剤改質の効果は、EAO密度の高まりによって増加する傾向がある。実施例16(0.885g/ccのEAO-9密度)および実施例13(0.87g/ccのEAO-8密度)を参照のこと。第二に、ある過酸化剤は、STIの形成するにあたり、他のものより効果的である。実施例15(VULCUP(商標)R)と実施例13(Lupersol(登録商標)101)とを比較のこと。第三に、実施例16対実施例13のように、過酸化剤の量の増加もSTIを増加する。

表 IV

実施例番号	STI	UST (°C)
13	97	150
14	111	149
15	196	159
16	168	156

実施例 17

実施例 15 の手順を用いて、75 wt % EAO-10 ペレット、25 wt % PP-4 ペレット、および 5000 ppm の実施例 15 で使用された過酸化物からサンプルを調製した。EAO-10 は、DuPont Dow Elastomers L.L.C. によって調製され、そしてムーニー粘度 (ML₁₊₄、125 °C) 70 および 0.87 g/cc の ρ を有する実験用 EO コポリマーである。得られたレオロジー改質された配合物は、166 °C の UST および 250 の STI を有する。

実施例 18

重量計量供給装置を使用して、80 wt % EAO-2 ペレットおよび 20 wt % PP-4 ペレットを B e r s t o r f 40 mm 二軸スクリュウ押出機に供給した。比較例 J ~ K において使用したのと同じのプロセスオイル中の実施例 1 ~ 3 と同一の過酸化物の 25 wt % 溶液を実施例 13 のように押出機に射出した。押出機は全部で 9 つのゾーンを有するが、その中の 2 つを 200 °C にセットした。その他は 170 °C にセットした供給ゾーンおよび 180 °C にセットした射出ゾーンである。剪断混合により発生した熱により、ポリマー溶融物は 235 °C を超えない温度に達した。過酸化物に対する半減期の 6 倍を超える押出機内の滞留時間に基づいて、実質的にすべての過酸化物は、押出機内で消費されると信じられている。この材料を、さらなるコンパウンディングのための中間体として使用した。

70 pbw のその中間体、その中間体を調製する際に使用されたのと同じの 20 pbw のプロセスオイル化合物、および 10 pbw のステアレート被覆炭酸カルシウム (CaCO₃) (K o t a m i t e (商標)、ECC International) を使用

して、化合物を調製した。冷蔵庫ガasketのダイを備えた3インチ(7.6 cm)一軸スクリュウ押出機を通してその化合物を加工した。得られたガasket形材は、空気で膨らませた3つの閉じられたセクション、および0.017インチ(0.43 cm)から0.60インチ(1.5 cm)に変わる壁の厚さを有している。化合物は、問題のない方法で、毎分67フィート(20.4メートル(m))の速度で押し出された。押出物は、水噴霧冷却がその形材を中間体のSTを下回る温度に下げるまで、その形材がその形状を保つことができるのに

十分であるMSを有する。得られたガasketは、それを簡単に伸展および圧縮可能にするのに十分に低いモジュラスを有する。

比較例L

57 wt % EAO-1、17 wt % PP-3、18 wt %の実施例18のプロセスオイル、および10 wt %の実施例18で使用されたのと同じのCaCO₃から化合物を調製した。すべての百分率は化合物の重量に基づく。実施例18において詳述されたのと同じの方法で加工された場合、その化合物は不十分に押し出された。SMFを明確に示すものはないが、MSは低すぎてガasket形材がしぼむのを防げることができない。さらに、その形材に水を噴霧してそれを冷却することは、急な収縮および認識できる部品のゆがみへと導く。得られたガasketは剛性すぎて、実施例18のガasketと同一の方法では伸展および圧縮できない。

実施例19～25および比較例M～O

(比較例M～Nに対してひとつの修正を行った)以下の手順を用いて、レオロジー改質され、およびオイルで延ばされた化合物を調製した。比較例M～Oに対して、過酸化剤溶液を添加しなかったため、押出機の1回だけの通過が必要とされた。実施例19～25に対して、バレル圧を上回る圧力で、押出機を通る化合物の第2の通過の間に、そのオイルを押出機に射出した。オイルの量を化合物の成分に対して対応する供給比とともに表Vに示す。当業者は、多くの方法のいずれかでこの手順を容易に改変することができる。1回だけの通過を含むひとつの改変は、押出機の前部に過酸化剤溶液を射出し、および押出機の前で押出

機にオイルを射出する。

重量計量供給機は、実施例18で使用したのと同じの押出機ののど部にポリマー成分を対応して供給した。押出物を比較例J～Kのようにペレット化した。実施例19～24に対して、過酸化物の量は6000ppmであった。実施例25に対して、過酸化物の量は10,000ppmであった。実施例25は10pbwの炭酸カルシウム(CaCO_3)を含む。

実施例19～25に対して、実施例18と同一の条件で押出機を操作して中間体を調製した。ついで、この中間体を、第2の通過に対して150℃の平らな温度分布で押出機を通して送って、プロセスオイルおよび充填材を添加した。比較例MおよびN（過酸化物改質剤を含まない）に対して、押出機を通るただ1回の通過は、プロセスオイルおよび充填材の添加を可能にした。比較例MおよびNに対して、それぞれ150℃および175℃である単一の温度をすべての押出機ゾーンに対して使用した。

Arburg Model 370C-800-225（800kN油圧型締力）往復スクリー式射出成形機（30mmスクリー）を用いて、得られた化合物を射出成形して試験ブラックにした。

154.8平方センチメートル(cm^2)の面積および0.312cmの厚さを有するブラックを製造することによって射出成形加工性を定量化した。107℃の最初のバレルゾーンと、順次に177℃、196℃および204℃の続くゾーンと、196℃にセットされたノズルとで概略を描かれた様式でセットされたバレル温度を有する装置を用いて、ブラックを製造した。ブラック成形温度は、成形の間18℃にセットされたが、典型的には約21℃である。スクリー角速度および背圧は、それぞれ30mm/秒および10バール（1メガパスカル(MPa)）である。各ブラックに対して65ccの射出容積を目標とした。射出サイズおよびプロセスが射出から保留に変わるスクリー位置を、最高射出速度で調節して、キャビティーがかろうじて一杯になるように数値を求めた。この位置にキャビティーを満たすための時間およびピーク射出圧を、いくつかの射出速度で記録した（5、8、10、15、20、30、50および70cc/秒）。

射出速度および成形品の物理的寸法を用いて計算されたランナーにおける明らかな剪断速度に対して、ピーク射出圧をプロットした(表VI Bを参照のこと。)。セットされた射出速度から得られたピーク射出圧は、熔融速度、射出速度および流頭の凝固速度に依存するプロセスレスポンスであるので、それを加工性の表示として使用した。

射出成形の当業者は、射出圧が成形機における型締めトン数によって逆らわれることを認識する。彼らは、金型のキャビティが実践の最高熔融温度で充填され

るに先立って、不成功の射出成形樹脂は、使用可能な型締めトン数を超える射出圧を発生させることも認識する。ピーク圧力が型締めトン数を超えると、フラッシュが起こる。それだけで、所与の射出速度(剪断速度)で他の樹脂より顕著に低い射出圧を発生させる化合物は、一層加工性があるとみなされる。

得られた化合物を物理的特性試験に当て、硬度(ショアA)、I₂、I₁₀、引っ掻き傷/擦り傷の耐性、80℃熱経時変化、および減粘作用を測定した。

硬度をASTMD 2249-91に準じて測定した。0.25インチ(0.6cm)厚の射出成形されたブラックで10秒間隔で行った5回の測定の平均を取った。

120℃のオープン試験は、射出成形されたブラック(8インチ×4インチ×0.125インチ(20.3cm×10.2cm×0.3cm))を、120℃の温度にセットされたオープンにおいて、4時間にわたり、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)のシートに据え付ける工程を含む。ついで、ブラックをPTFEシートから取り除くことを試み、そしてサンプルが部品ゆがみまたは破壊なしで取り除かれるならば“良好”、およびサンプルがねばねばし、そして部品ひずみを伴って剥がされることによりPTFEシートから取り除かれなければならないならば“劣悪”と、サンプルを格付けすることにより目視的に評価した。

サーベル鋸刃で、“X”型に、射出成形されたブラックの表面を強打することにより、引っ掻き傷/擦り傷の耐性(SMR)を測定した。ついで、ブラックを、最も深い溝を有するブラックを“劣悪”または“最悪”と格付けし、および比較的浅い溝を有するブラックを“良好”と格付けして主観的に評価した。

比重 (SG) を ASTM D 792-86 に準じて測定した。I₂ および I₁₀ を上述のとおり測定した。

試験結果を表VI A-Bに示す。比較の目的のため、J-Von Limited Partnershi pから、商品名Hercuprene (商標) 310D11のもとで入手可能なスチレン/ブタジエン/スチレン (SBS) ポリマー組成物を使用して同一の試験を行った。SBS化合物を比較例Oと称する。

ポリマー成分は次のとおりである：EAO-4；EAO-11、I₂が30g/10分およびρが0.870g/ccであるEOコポリマー(Engage

(登録商標) 8400、Dupont Dow Elastomers L.L.C.)；EAO-12、I₂が30g/10分およびρが0.902g/ccであるEOコポリマー(Engage (登録商標) 8402、DuPont Dow Elastomers L.L.C.)；PP-2；PP-4；EAO-6；およびEAO-13、I₂が10g/10分およびρが0.865g/ccである線状EBコポリマー(Exact (登録商標) 5008、Exxon Chemical)。

オイルは次のとおりである：O-1、華氏100度で粘度が400SUSであり、Shellflex (登録商標) 371としてShell Chemicalから入手可能であるナフテン系油；O-2；およびO-3。

表V-化合物

EAO-12	18	10	10	--	--	--	--	--	--
EAO-6	--	--	--	--	--	44	--	--	--
EAO-13	--	--	--	--	--	--	48	--	--
PP-4	--	15	15	19	12	11	12	9.3	12
O-1	40	--	--	--	--	--	--	--	--
O-2	--	--	--	--	40	45	40	39	40
O-3	--	40	40	40	--	--	--	--	--
過酸化物	N	N	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y

--は添加しなかったことを意味する；Nは添加しなかったことを意味する；Yは添加したことを意味する。

表ⅥA－試験結果

特性／ 試験	実施例／比較例									
	M	N	O	19	20	21	22	23	24	25
硬度 (ショアA)	40	60	48	55	46	40	48.4	37.4	43	45
SG	0.89	未入手	1.05	未入手	未入手	0.87	0.87	0.87	0.93	0.87
I ₂ (g/10 分)	74	--	12	33	32	51	12	22	57	22
I ₁₀ (g/10 分)	1097	--	--	520	590	600	250	430	720	--
SMR	劣悪	劣悪	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
オープン 経時変化	熔融	1*	2*	3*	3*	3*	3*	3*	3*	3*
UST (°C)	55	64	81	88	--	--	--	--	--	105

表VI B - 圧力 (P) 試験

実施例/ 比較例	M	N	O	19	20	21	22	23	24	25
P 試験に 対する温度 (°F / °C)	310/1 54	365/1 85	365/1 85	365/1 85	365/1 85	365/1 85	365/1 85	365/1 85	365/1 85	365/1 85
P (psi/ MPa) @ 22289 s ⁻¹	9000/ 62.0	5515/ 38.0	7718/ 53.2	5860/ 40.4	5299/ 36.5	5947/ 41.0	7416/ 51.1	7416/ 51.1	6494/ 44.8	7229/ 49.8
P (psi/ MPa) @ 15921 s ⁻¹	7417/ 51.1	4522/ 31.2	6408/ 44.2	4320/ 29.8	3845/ 26.5	4478/ 30.9	5890/ 40.6	5270/ 36.3	4882/ 33.7	5515/ 38.0
P (psi/ MPa) @ 9552 s ⁻¹	5936/ 40.9	3715/ 25.6	5342/ 36.8	3096/ 21.3	2693/ 18.6	3355/ 23.1	4468/ 30.8	3902/ 26.9	3614/ 24.9	4075/ 28.1
P (psi/ MPa) @ 6368 s ⁻¹	5118/ 35.3	3024/ 20.8	4882/ 33.7	2549/ 17.6	2275/ 15.7	2880/ 19.9	3787/ 26.1	3341/ 23.0	3024/ 20.8	3456/ 23.8
P (psi/ MPa) @ 4776 s ⁻¹	4667/ 32.2	2678/ 18.5	4680/ 32.3	2290/ 15.8	2059/ 14.2	2549/ 17.6	3485/ 24.0	3096/ 21.3	2794/ 19.3	3125/ 21.5
P (psi/ MPa) @ 3184 s ⁻¹	3976/ 27.4	2405/ 16.6	4594/ 31.7	2074/ 14.3	1872/ 12.9	2333/ 16.1	3139/ 21.6	2837/ 19.6	2549/ 17.6	2880/ 19.8
P (psi/ MPa) @ 2547 s ⁻¹	3722/ 25.7	2304/ 15.9	4579/ 31.6	1987/ 13.7	1829/ 12.6	2304/ 15.9	3038/ 20.9	2635/ 18.2	2419/ 16.7	2765/ 19.1
P (psi/ MPa) @ 1592 s ⁻¹	3800/ 26.2	2146/ 14.8	4694/ 32.4	1872/ 12.9	1771/ 12.2	2174/ 15.0	2923/ 20.2	2534/ 17.5	2246/ 15.5	2577/ 17.8

表VI AおよびVI Bに示されたデータは、相対的に薄い壁（2～4 mm）を有する長いフロー長（18インチまたは45.7 cm）の部品を射出成形するとき、化合物の粘度は重要であることを説明する。比較例Mにおいて、EAO化合物は、4 mm厚、45.7 cm長の作業長靴のシャフトを満たす。長靴の靴底を射出する間に染み出すポリマーを最小にするために、EAO化合物を華氏310度（154℃）の最低温度で加工して必要な充填を達成し、およびポリマーのSTを最小にする。比較例Mの化合物を、2.5 mm厚、45.7 cm長の作業長靴シャフトの金型に、華氏310度（154℃）で射出するとき、化合物の粘度は非常に高いので金型は完全には充填されない。華氏310度（154℃）より高く温度を上げると、ポリマーのSTは長くなり、したがって、靴底の化合物の射出の

間にポリマーの染み出しが起こる。EAO含有化合物のUSTおよびSTIが改良されるときだけ、表VIAおよびVIBにおける実施例19～25に対するオープン経時変化および金型内の圧力のデータによって示されるように、その化合物は、2.5mm厚、45.7cm長の作業長靴シャフトの金型を適当に満たし、そして長靴の靴底がシャフトの先端部分に射出されるとき、一般的に染み出しを妨げる。

実施例26

実施例1～3の手順および過酸化物を使用して、75pbwのEAO-3、20pbwのPP-4および5pbwの高密度ポリエチレン(HDPE)(Dowlex(登録商標)IP-60, The Dow Chemical Company)から、レオロジー改質された中間体の化合物を調製した。O-2に分散された過酸化物を10,000ppmで添加した。

44pbwの量で中間体の化合物を、9pbwのEAO-14、ムーニー粘度が70であるEPDMターポリマー(Nordel(登録商標)4770, DuPont Dow Elastomers L.L.C.)、さらに7pbwのHDPE、7pbwのCaCO₃、および33pbwのO-2と配合して、最終配合物を得た。実施例19～25の物理的特性試験の結果を表VIIAおよびVIIBにまとめる。

実施例27

実施例15の手順および過酸化物を使用して、45pbwのEAO-8、30pbwのEAO-3、および25pbwのPP-4から、レオロジー改質された中間体を調製した。過酸化物を5000ppmのレベルで添加した。

表ⅦA

特性／試験	実施例／比較例	
	26	27
硬度 (ショアA)	55	51
SG	0.93	0.88
I ₂ (g/10 分)	11	12
I ₁₀ (g/10 分)	200	400
SMR	良好	良好
オープン 経時変化	良好	良好
UST (°C)	112	94

表ⅦB－圧力（P）試験

実施例/ 比較例	26	27
P試験に 対する温度 (°F/°C)	365/1 85	365/1 85
P (psi/ MPa) @ 22289 s ⁻¹	8136/ 56.1	7500/ 51.7
P (psi/ MPa) @ 15920 s ⁻¹	6480/ 44.7	5800/ 40.0
P (psi/ MPa) @ 9552 s ⁻¹	5213/ 35.9	4400/ 30.3
P (psi/ MPa) @ 6368 s ⁻¹	4579/ 31.6	3800/ 26.2
P (psi/ MPa) @ 4776 s ⁻¹	4291/ 29.6	3450/ 23.8
P (psi/ MPa) @ 3184 s ⁻¹	3989/ 27.5	3200/ 22.1
P (psi/ MPa) @ 2547 s ⁻¹	3917/ 27.0	3050/ 21.0
P (psi/ MPa) @ 1592 s ⁻¹	3773/ 26.0	2950/ 20.3

表ⅦAおよびⅦBに示されたデータは、2つの鍵となるポイントを説明する。第一に、実施例26は、本発明のレオロジー改質された化合物の典型をレオロジー改質されていないEAOと配合して、満足な特性を備える最終配合物を提供できることを示す。第二に、実施例27は、2種のEAOポリマーおよびPPポリマーのレオロジー改質された配合物を追加のプロセスオイルで伸展させることができ、そして依然として満足な物理的特性を提供することができることを示す。実施例28～29および比較例P～Q

EAOとしてEAO-4を使用して4つのサンプル材を調製した。比較例Pにおいて、発泡剤なしで以下に詳述されたとおり射出成形装置を通してEAO-4

を加工した。比較例Qにおいて、発泡剤（E P I c o r（商標）882、E P I E n v i r o n m e n t a l P r o d u c t sから市販されている専有の吸熱性濃縮物）をポリマー重量に基づいて2 w t %の量でE A O-4に添加した。実施例28において、80%のE A O-4と20%のP P-2との配合物を、実施例8のように6000 p p mの過酸化物で改質した。但しいずれの百分率もポリマーの合計重量に基づく。実施例29において、実施例28の組成物を2重量%の比較例Qと同一の発泡剤で改質した。

毎秒30 mmの先端速度で作動するスクリー、10バール（1 M P a）にセットされた背圧、40 c cにセットされた計量、および以下のゾーンと付随温度を備えて、赤外高温測定により測定したときに華氏455度（235℃）の熔融温度を提供するA r b u r g 370 C射出成形装置を使用して、すべての組成物を加工した：供給ゾーン＝華氏400度（204℃）、ゾーン2＝華氏420度（216℃）、ゾーン3および4＝華氏440度（227℃）、ノズル＝華氏430度（221℃）。毎秒1立方センチメートル（c c /秒）の速度で、1.28秒の充填時間にわたって、華氏90度（32℃）の温度である1"×6"×0.225"（2.5 c m×15.2 c m×0.3 c m）の金型に、装置からの押出物は射出されて、成形されたバーを提供した。その金型を700バール（70 M P a）の圧力で30秒間保持し、ついで成形されたバーを取り除く前にさらに45秒間冷却した。

成形されたバーの目視観察は、比較例Pも比較例Qも所望のバーをもたらさないことを示した。比較例Pは、寸法が金型の寸法から異なり寸法的に不安定であり、そして審美的に許容できない。比較例Qは発泡され、そして金型と同一の寸法を有するが、他の不所望の特徴のうち、穴ができてしまうガスの閉じ込めによって、劣悪な表面を有する。これに対して、実施例29は、比較例Qよりはるかに良好な表面、比較例Pまたは比較例Qのいずれかより高い部品質量、および比較例Qのバーよりいくらか良好且つ微細なバブルを有するバーを製造する。同様の結果は実施例28および本発明の他の組成物に関して予想される。

実施例30～31

6000 ppmの活性過酸化物レベルを提供するために十分である量の固体の担体（北アメリカのElf Atochemから市販されているLupercio（商標）802-40KE）に吸収された過酸化物を、ある量のPP-3およびある量のEAO-4とドライブレンドし、ついで、熔融物を提供するために、華氏375度（191℃）の温度で、長さ対直径（L/D）の比が44：1であり、25rpmのスクリー速度で作動する一軸スクリー押出機を使用して加工した。実施例30は10%のPP-3と90%のEAO-4とを、および実施例31は20%のPP-3と80%のEAO-4とを有する。実施例30に対して毎時220ポンド（pph）、および実施例31に対して186pphの割合で、押出物をペレット化した。そのペレットは、押出または射出成形を経て実質的にゲルなしの生成物を生成した。実施例31に対するSTIは100である。

実施例30および31は、本発明の組成物は一軸スクリー押出機で加工されてもよいことを説明する。同様の結果は本発明の他の組成物に関して予想される。

実施例32～36および比較例R

64.6%のEAO-1、29.6%のPP-5、P/Eコポリマー（Himontから市販されているMFRが2g/10分であるProfax（登録商標）8623）、種々のレベルの過酸化物、および4.8%のCaCO₃（Omya Inc.から入手可能なOmyacarb（商標）UF）を含有する6つの組成物を、連続して2つの装置を用いて加工した。実施例1～3のように二軸スクリー押出機を用いてそれらを最初に加工した。ついで、カレンダー加工装置でそれらを加工した。カレンダー加工装置は、次の温度分布を有する押出機によって供給された：供給ゾーン、華氏290度（143.3℃）；ゾーン2、華氏300度（148.9℃）；ゾーン3、華氏350度（176.7℃）；およびダイ温度、華氏365度（185℃）。その装置は、ボトムロール、センターロール、およびトップロールを有した。そのトップロールは、圧力をかけないニュートラルである。ボトムロールの温度は華氏307度（152.8℃）であり、およびセンターロールの温度は華氏130度（54℃）であった。カレンダー供給における溶

融温度は華氏365度(185℃)であった。ボトムロールは0.1ヤード/分(0.09メートル/分)の速度を有し、およびセンターロールは3.8ヤード/分(3.47メートル/分)の速度を有した。その装置は、20ミル(0.5mm)の厚さを有するフィルムを製造した。その組成物の5つ(実施例32~36)は、表・に示す過酸化物レベルを有していた。第6の組成物(比較例R)は過酸化物を含有しなかった。

カレンダー加工された組成物を実施例1~3のように物理的特性試験に当てた。試験結果も表VIIIに示す。

表VIII

実施例/ 比較例	過酸化物、 レベル	UST (°C)	MS (cN)
R	0	62	--
32	3500	77	9.5
33	4500	81	--
34	5500	85	10.8
35	6500	86	14
36	7500	94	16

--は、測定されなかったことを意味する。

表VIIIの結果は、組成物がカレンダー加工に当てられたときに、レオロジー改質が満足な結果をもたらすことを示す。これらの結果は、屋根膜および自動車装備品のようなカレンダー加工用途における満足な性能を示唆する。

ここにすべてが開示されている、他のポリプロピレン樹脂、EAOポリマーおよびEAOポリマー配合物、他のレオロジー改質剤、または充填材およびプロセスオイルのようなプロセス剤および他の添加剤に関して、実施例1~36に示された結果と同様の結果が予想される。

【手続補正書】特許法第184条の8第1項

【提出日】平成11年1月18日（1999. 1. 18）

【補正内容】

明細書

レオロジーが改質された熱可塑性エラストマー組成物

およびそれから製造された製品

発明の属する技術分野

本発明は、一般的に、エラストマー性エチレン／アルファ（ α ）－オレフィン（EAO）ポリマーまたはEAOポリマー配合物、および高融点プロピレンポリマーを含有するレオロジーが改質された熱可塑性エラストマー（TPE）組成物、該組成物の製造、製品を作るための異形押出しおよび射出成形のようなプロセスにおける該組成物の使用、並びに得られた製品に関する。本発明は、さらに詳しくは、両成分が酸化物改質された組成物、該成分の物理的配合物を改質するための過酸化物の使用による等の該組成物の製造方法、並びに、射出成形による作業長靴のシャフト、異形押出しによる冷蔵庫のガスケット、およびシート押出しおよび／またはカレンダー加工、ついで熱成形による自動車用スキンのような薄い壁のある部品を含む加工品を製造するための該組成物の使用に関する。

米国特許第4, 375, 531号は、プロピレンおよびエチレンのブロックコポリマー、またはプロピレンおよびエチレンのランダムコポリマーのような第1の成分と、低密度ポリエチレン、エチレン／ビニルアセテートコポリマー、アクリレート変性ポリエチレン、高密度ポリエチレン、エチレン／プロピレンラバー、エチレン／プロピレン／ジエンモノマーラバー、およびそれらの配合物から選択された第2の成分とを有するビスブレイクされた（visbroken）材料を開示する。その2つの成分は最初に配合され、ついでビスブレイクされる。

米国特許第4, 535, 125号は、耐衝撃性が改質されたプロピレンポリマーと線状低密度エチレンコポリマーとの配合物のビスブレイキングを開示する。そのコポリマーはハロゲン化チタン含有配位触媒を使用して製造される。

英国特許公開（GB-A）第1, 192, 189号は、メルトフラクチャのない造形品を製造するためのポリオレフィン混合物を開示する。その混合物のひと

つの成分は、密度が0.935～0.950 g/ccである低圧法ポリエチレンである。

発明の背景

エラストマー性部品の製造者は、一層高い生産性、改良された品質、および一層広い市場のいずれか、またはすべてを得ることができる加工特性を有するエラストマーに対する継続している研究に従事している。このような部品を製造するために使用される慣用のプロセスは、これに限定されるものではないが、射出成形プロセス、異形押出しプロセス、フィルム押出しプロセス、インフレーションフィルム (blown film) プロセス、シート押出しプロセスを含む。どのような配合物または組成物が加工するか4つの有用な基準は、ずり減粘インデックス (STI)、溶融強度 (MS)、凝固温度 (ST)、および高い方の使用温度 (UST) である。これらの特性の改良は、このようなエラストマー性部品に関する生産性、品質、および市場の大きさに直接影響する。

ここで使用される STI は、特定の高い剪断速度におけるポリマーの粘度で特定の低い剪断速度におけるポリマーの粘度を割った比である。

請求の範囲

1. ASTM D 2765-90、方法Bによって測定された不溶性ゲル含量が、キシレンを溶媒として使用したときに10パーセント未満であり、少なくとも1種のエラストマー性の、線状あるいは実質的に線状の、エチレン/アルファ-オレフィン (EAO) ポリマー、またはEAOポリマー配合物と、ポリプロピレンホモポリマーおよびプロピレン/エチレンコポリマーから選択された少なくとも1種のポリマーとを含有する、レオロジー改質されたTPE組成物であり、該組成物は4つの特性の少なくとも3つを有し、該特性は、ずり減粘インデックス (STI) または摂氏190° (°C) の温度および毎秒0.1ラジアン/秒の剪断速度におけるポリマー粘度と190°Cの温度および毎秒100ラジアン/秒の剪断速度におけるポリマー粘度との比は ≥ 20 であり、190°Cの温度におけるキャピラリーレオメーターにより測定された溶融強度 (MS) は、レオロジー改質なし

の組成物のMSの ≥ 1.5 倍であり、示差走査熱量計により測定された凝固温度(ST)は、レオロジー改質なしの組成物のSTを $\geq 10^\circ\text{C}$ 超え、並びに、熱機械分析機侵入プローブを用い、および該プローブに1ニュートンカをかけた熱機械分析により測定された高い方の使用温度(UST)限界は、レオロジー改質なしの組成物のUST限界を $\geq 10^\circ\text{C}$ 超えるものであることを特徴とするTPE組成物。

2. 前記レオロジー改質は、前記特性の組み合わせを提供するレベルの過酸化物を使用して誘発された過酸化物であり、該過酸化物は、 α , α' -ビス(t-ブチルペルオキシ)-ジイソプロピルベンゼン、ジクミルペルオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルペルオキシ)ヘキサン、t-アミルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルペルオキシ)ヘキサン、ジ-t-ブチルペルオキシド、2, 5-ジ(t-アミルペルオキシ)-2, 5-ジメチルヘキサン、2, 5-ジ(t-ブチルペルオキシ)-2, 5-ジフェニルヘキサン、ビス(アルファ-メチルベンジル)ペルオキシド、

t-ブチルペルベンゾエート、ベンゾイルペルオキシド、およびビス(t-ブチルペルオキシ)-ジイソプロピルベンゼンから選択された有機過酸化物であることを特徴とする請求項1に記載の組成物。

3. 前記EAOポリマーは、その中に重合された少なくとも1種の $\text{C}_3\sim 20$ α -オレフィンモノマーを有し、該ポリマーは、ASTM D-792に準じて測定された密度が $0.85\sim 0.92\text{ g/cc}$ であることを特徴とする請求項1に記載の組成物。

4. 前記EAOポリマーは、ジエン変性ポリマーであり、該ジエンは、ノルボルナジエン、ジシクロペンタジエン、1, 4-ヘキサジエン、ピペリレン、または5-エチリデン-2-ノルボルネン、およびその混合物から選択されることを特徴とする請求項1に記載の組成物。

5. プロセスオイル、充填材、および発泡剤から選択された少なくとも1種の添

加剤をさらに含有し、組成物の総重量に基づいて、該プロセスオイルは0～50重量パーセントの範囲内の量で存在し、該充填材は0～70重量パーセントの範囲内の量で存在し、および該発泡剤は0～10重量パーセントの範囲内の量で存在し、そして充填材が存在する場合には、ガラス、シリカ、カーボンブラック、金属炭酸塩、金属硫酸塩、タルク、クレイ、およびグラファイトファイバーから選択されることを特徴とする請求項1に記載の組成物。

6. 実質的にレオロジー改質されていないある量のEAOポリマーをさらに含有することを特徴とする請求項1に記載の組成物。

7. a) 有機過酸化物と、少なくとも1種の(1)エラストマー性の、線状あるいは実質的に線状の、エチレン／アルファオレフィン(EAO)ポリマーまたはEAOポリマー配合物であり、該ポリマーは、ASTM D-792に準じて測定された密度が0.85～0.92 g/ccである、および(2)ポリプロピ

レンホモポリマーおよびプロピレン／エチレンコポリマーから選択されたポリマーを含有する溶融ポリマー組成物との化合をもたらす工程；b) 該化合物を、剪断状態に当てて、溶融ポリマー組成物の全体にわたって過酸化物を分散させ、該溶融ポリマー組成物の十分なレオロジー改質に効果を及ぼし、および不溶性ポリマーゲルの形成を、ASTM D 2765-90、方法Bによって測定されたゲル含量が、キシレンを溶媒として使用したときに10パーセント未満であるように制限しながら、溶融状態に該化合物を維持する工程であり、十分なレオロジー改質は、4つの特性の少なくとも3つの達成であり、該特性は、ずり減粘インデックス(STI)または摂氏190°(℃)の温度および毎秒0.1ラジアン/秒の剪断速度におけるポリマー粘度と190℃の温度および毎秒100ラジアン/秒の剪断速度におけるポリマー粘度との比は ≥ 20 であり、190℃の温度におけるキャピラリーレオメーターにより測定された溶融強度(MS)は、レオロジー改質なしのポリマー配合物のMSの ≥ 1.5 倍であり、示差走査熱量計により測定された凝固温度(ST)は、レオロジー改質なしのポリマー配合物のSTを ≥ 10 ℃超え、並びに、熱機械分析機侵入プローブを用い、および該プローブに1ニュートン力をかけた熱機械分析により測定された高い方の使用温度(UST)限

界は、レオロジー改質なしのポリマー配合物のU S T限界を $\geq 10^{\circ}\text{C}$ 超えるものであり；そして、随意に、c) 該レオロジー改質されたポリマー配合物が、4つの特性の少なくとも3つの組み合わせを有する製品に変換される工程を具えることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載された組成物を製造する方法。

8. 工程c)の前に連続して起こる中間の工程b1)およびb2)をさらに具え、工程b1)は、固体としての前記レオロジー改質されたポリマー配合物の回収を具え、および工程b2)は、製品を製造するために十分な溶融状態への固体の変換を具えることを特徴とする請求項7に記載の方法。

9. 前記化合物は、(a) 前記溶融ポリマー組成物を形成し、ついで該溶融ポリマー組成物に前記有機過酸化物を添加する工程、または(b) 前記ポリマー組成

物の少なくとも1つの成分に前記有機過酸化物を添加し、ついで該組成物を溶融ポリマー組成物に変換する工程、のひとつによって製造されることを特徴とする請求項7または請求項8に記載の方法。

10. 前記溶融ポリマー組成物が溶融状態であるうちに、しかしエラストマー性E A Oポリマーまたはエラストマー性E A Oポリマー配合物のレオロジー改質に続いて、前記高融点ポリマーが該溶融ポリマー組成物に添加されることを特徴とする請求項7または請求項8に記載の方法。

11. 請求項1～6のいずれか1項に記載の組成物から製造された少なくともひとつの部品を有する製品であって、該製品は、a) 自動車の車体部品として、バンパーフェーシア、車体側方モールディング、外装部品、内装部品、通気遮断壁、エアダクト、ホイールカバー、およびインストルメントおよびドアパネルスキン、b) 非自動車用途として、ポリマーフィルム、ポリマーシート、足びれ、ごみ入れ、貯蔵コンテナ、ローンファニチャーストリップまたはウェッジ、芝刈り機および他のガーデン器具部品、レクリエーション用自動車部品、ゴルフカート部品、実用カート部品、船舶部品、および屋根膜を含む屋根用途、並びにc) 長靴用のシャフトを含む履物の部品から選択されることを特徴とする製品。

12. 請求項7～10のいずれか1項に記載の方法によって製造されたことを特徴

とする請求項 1 1 に記載の製品。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/US 98/01625

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C08L23/16 C08L23/10		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C08L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 375 531 A (ROSS JAMES F) 1 March 1983 see column 1, line 1 - line 14 see column 3, line 40 - line 55; claims ---	1-10
X	US 4 535 125 A (MCCULLOUGH JR J DOUGLAS) 13 August 1985 see column 2, line 5 - line 38 see column 4, line 15 - column 5, line 25; claims ---	1-12
A	GB 1 192 189 A (CHEMISCHE WERKE HÜLS AKTIENGESELLSCHAFT) 20 May 1970 see page 1, line 9 - line 19 see page 3, line 32 - line 36; claim 1 -----	1-12
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to underscore the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "S" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 19 May 1998		Date of mailing of the international search report 08/06/1998
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 051 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Clemente Garcia, R

Form PCT/ISA210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/US 98/01625

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4375531 A	01-03-1983	CA 1189221 A	18-06-1985
		DE 3300681 A	21-07-1983
		GB 2113697 A,B	10-08-1983
		JP 58174426 A	13-10-1983
US 4535125 A	13-08-1985	CA 1254326 A	16-05-1989
GB 1192189 A	20-05-1970	BE 705452 A	01-03-1968
		DE 1669808 A	13-08-1970
		DK 115502 B	13-10-1969
		FR 1542917 A	

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), AU, BR, CA, CN, ID, JP, KR, MX, RU, TR

(72)発明者 パリク, ディーパク, ラシクラル,
アメリカ合衆国 77566 テキサス州 レイク
ジャクソン ノース トリリアム
コート 59

(72)発明者 ウェーバー, ローラ, バウエル,
アメリカ合衆国 77566 テキサス州 レイク
ジャクソン ノース カラリリー
コート 59

(72)発明者 ベシア, ジェイムズ, ロバート,
アメリカ合衆国 70815 ルイジアナ州
バトン ルージュ ウッドバイン ストリート
9165

(72)発明者 メイスケ, ラリー, アラン,
アメリカ合衆国 70820 ルイジアナ州
バトン ルージュ ベル ファウンテン
コート 5223

(72)発明者 マーティン, マイケル, フランシス,
アメリカ合衆国 77566 テキサス州 レイク
ジャクソン ウォーターリリー
103